

09/936495
PCT/JP00/01453

10.03.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/01453

REC'D 28 APR 2000
WIPO
PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月11日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第064577号

出願人

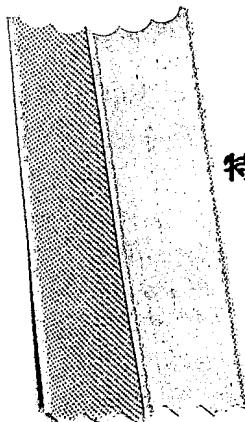
Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

ESU

PRIORITY
DOCUMENT

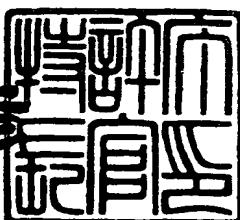
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

2000年 4月14日

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3025785

【書類名】 特許願
【整理番号】 165100
【提出日】 平成11年 3月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 16/24
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内
【氏名】 守田 滋
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内
【氏名】 清水 哲男
【特許出願人】
【識別番号】 000002853
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号梅田センター
ビル
【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100062144
【弁理士】
【氏名又は名称】 青山 葵
【選任した代理人】
【識別番号】 100083356
【弁理士】
【氏名又は名称】 柴田 康夫
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013262
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9717866
【ブルーフの要否】 要

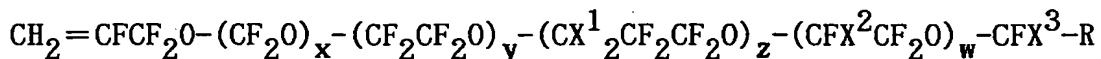
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素化アリルエーテルの単独重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式：

【化1】



(式中、 X^1 は水素原子、 フッ素原子または塩素原子、 X^2 は水素原子、 塩素原子、 メチル基またはトリフルオロメチル基、 X^3 は水素原子、 フッ素原子、 塩素原子またはトリフルオロメチル基を表す。 x 、 y 、 z および w はそれぞれ独立に 0 ～ 20 の数を表す。 ただし、 x 、 y 、 z および w の和は 20 を越えない。 R は - COOH 、 - CH_2OH または - COOR' (ここで、 R' は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。) を表す。)

で示されるフッ素化アリルエーテルの単独重合体。

【請求項2】 数平均分子量が 1,000 ～ 1,000,000 の範囲にある請求項1に記載のフッ素化アリルエーテルの単独重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 フッ素化アリルエーテルの単独重合体、 より詳しくは 1,1,2-トリフルオロアリルエーテルの単独重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、 炭化水素系アリル化合物は、 ラジカル単独重合しにくく、 高分子量の単独重合体は得られないとされており、 報告されている単独重合体の分子量は 300 から 3000 の程度であった (Chemical Reviews p815)。

そのため共重合体の共单量体としては種々工夫がこらされているが、 アリル化合物の単独重合及び単独重合体に関しては上記文献以外に例がない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ラジカル単独重合し、高分子量体を与えるフッ素化アリルエーテルの単独重合体を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、一般式：

一般式：

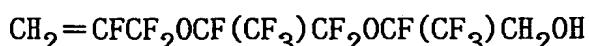
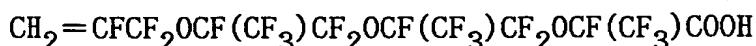
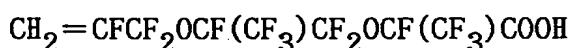
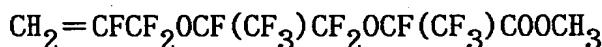
【化2】

$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_x-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-(\text{CX}^1_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z-(\text{CFX}^2\text{CF}_2\text{O})_w-\text{CFX}^3\text{R}$ (I)
(式中、 X^1 は水素原子、フッ素原子または塩素原子、 X^2 は水素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基、 X^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基を表す。 x 、 y 、 z および w はそれぞれ独立に0～20の数を表す。ただし、 x 、 y 、 z および w の和は20を越えない。Rは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}'$ (ここで、 R' は炭素数1～20の炭化水素基を表す。)
 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のパーフルオロアルキル基を表す。)

で示される、分子量1,000～1,000,000のフッ素化アリルエーテルの単独重合体を提供する。

【0005】

フッ素化アリルエーテル(I)の好ましい例は、



などである。

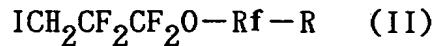
【0006】

本発明のフッ素化アリルエーテル(I)の製法を、以下に説明する。なお、各一般式を簡略に示すために、以下の説明では $-(\text{CF}_2\text{O})_x-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_y-(\text{CX}^1_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_z-(\text{CFX}^2\text{CF}_2\text{O})_w-\text{CFX}^3\text{R}$

$\text{CF}_2^0)_z - (\text{CFX}_2^2\text{CF}_2^0)_w - \text{CFX}_3^3 -$ 」をRfで表す。

本発明のフッ素化アリルエーテル(I)は、一般式:

【化3】



で示される末端にヨウ素をもつ化合物を、脱IFすることにより容易に合成することができる。この脱IFは、好ましくは、溶媒(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなど)中、触媒(例えば、亜鉛、銅など)の存在下に、反応温度—20℃～200℃、好ましくは50℃～150℃で行われる。

【0007】

本発明のフッ素化アリルエーテル(I)は容易に、ラジカル単独重合させることができる。

本発明のフッ素化アリルエーテル(I)の単独重合は、一般的なラジカル重合方法により、一般的なラジカル重合条件で行うことができる。好ましくは、ラジカル開始源を用いたラジカル重合(塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など)が採用される。

ラジカル重合における反応条件は、特に限定されないが、0～100℃の温度、大気圧、760mmHg程度までの減圧または100kg/cm²程度までの加圧から選ばれる圧力を含む。

【0008】

本発明のフッ素化アリルエーテルはラジカル単独重合により高分子量体とすることができる、このアリルエーテルに官能基を含むものを使用することにより、分子中に官能基を含む単独重合体が容易に得られる。これらの単独重合体は含まれる官能基により種々の性質を示し、例えば耐溶剤性の高分子、また水可溶の高分子、イオン交換樹脂、反応性高分子などとして使用できる。

【0009】

【実施例】

実施例1

$\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ 5 g と $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}^-]_2$ の 8 重量%

トリクロロトリフルオロエタン溶液（以下、DHPと略す）0.5gをガラス容器に入れ、容器内雰囲気を窒素置換し、室温で24時間攪拌したところ、混合物の粘度が上昇した。反応混合物から低沸点物を減圧留去して、無色透明のポリマー4.67gを得た。

開始剤効率を1と仮定し、連鎖移動反応は起こらず、停止は再結合停止のみと仮定して計算すると、分子量は71652となった。この分子量を、以下「計算分子量」いう。

このポリマーはテトラヒドロフラン（THF）可溶であった。このポリマーをTHFに溶解し、ポリスチレンを標準としてGPCにより分子量を測定したところ、数平均分子量は約68000であった。GPCによる数平均分子量の値は、上記計算分子量と良い一致を示したので、以下の実施例では計算分子量のみを示す。

Tgは-2℃、屈折率は1.3132であった。

なお、TgはDSC（示差走査熱量計）により、屈折率はアッベ（abbe）の屈折率計により測定した。

【0010】

実施例2

実施例1と同様にして $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ を重合させたところ、2.10gの無色透明のポリマーが得られた。計算分子量は32865であった。Tgは-4℃、屈折率は1.3416であった。

【0011】

実施例3

実施例1と同様にして $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ を重合させたところ、4.77gの白色のポリマーが得られた。計算分子量は74651であった。Tgは13℃であった。このポリマーは水に可溶であり、水溶液（濃度1重量%）のpHは約2であった。この水溶液は、起泡性であった。

【0012】

実施例4

$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 5.0gおよびDHP 0.51gを用い

た以外は実施例1と同様にして重合を行ったところ、4.68gの無色透明のポリマーが得られた。このポリマーは、室温で硬質の固体であった。計算分子量は80730であった。

【0013】

実施例5

$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOCH}_3$ 5.01gおよびDHP0.53gを用いる以外は実施例1と同様にして重合を行ったところ、4.54gの無色透明のポリマーが得られた。このポリマーは、室温で柔らかいポリマーであった。計算分子量は73880であった。

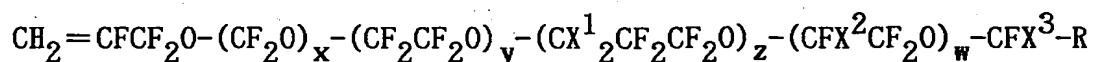
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規なフッ素化アリルエーテルの単独重合体を提供する。

【解決手段】 一般式：

【化1】



(式中、 X^1 は水素原子、フッ素原子または塩素原子、 X^2 は水素原子、塩素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基、 X^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原子またはトリフルオロメチル基を表す。 x 、 y 、 z および w はそれぞれ独立に0～20の数を表す。ただし、 x 、 y 、 z および w の和は20を越えない。Rは $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}'$ （ここで、 R' は炭素数1～20の炭化水素基を表す。） $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のパーカルオロアルキル基を表す。）

で示されるフッ素化アリルエーテルの単独重合体。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名 ダイキン工業株式会社